

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109850

(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/028
C08G 61/12
C09D 5/24
C09D165/00
C09D201/00

(21)Application number : 2001-301309

(71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 28.09.2001

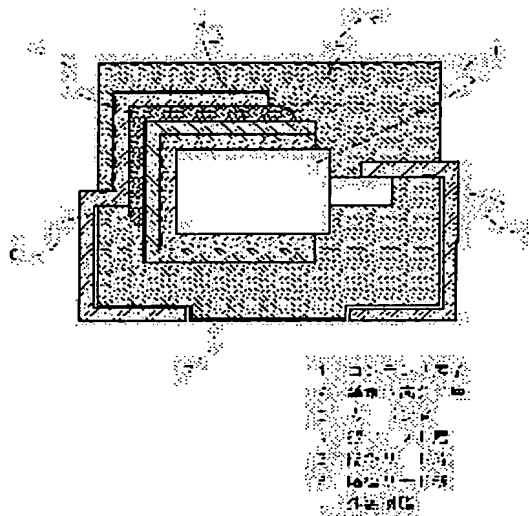
(72)Inventor : SASAKI YOSHIHIKO
HARASHIMA YUTAKA
ENDO KAZUYOSHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a solid electrolytic capacitor using conductive polymer as a solid electrolyte small by eliminating the dispersion of the sizes of capacitor elements.

SOLUTION: In the method for manufacturing the solid electrolytic capacitor, where a sintered body of tantalum powder is used as a capacitor element, and the capacitor element is immersed alternately in a 3,4-ethylenedioxythiophene solution and in an oxidant solution, and oxidation and polymerization are performed to produce the solid electrolyte, by the application of ultrasonic vibration to the capacitor element where a conductive polymer layer is formed, conductive polymers that have grown abnormally at the periphery of the capacitor element are removed, and thus the thickness of the conductive polymer layer at the periphery of the capacitor element is adjusted. As a result, the capacitor element whose periphery is flat and whose size is uniform is obtained, and thus the solid electrolytic capacitor can be made small.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-109850

(P2003-109850A)

(43)公開日 平成15年4月11日(2003.4.11)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

H 0 1 G 9/028

C 0 8 G 61/12

4 J 0 3 2

C 0 8 G 61/12

C 0 9 D 5/24

4 J 0 3 8

C 0 9 D 5/24

165/00

165/00

201/00

201/00

H 0 1 G 9/02

3 3 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-301309(P2001-301309)

(22)出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71)出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72)発明者 佐々木 嘉彦

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 原島 豊

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 遠藤 和芳

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

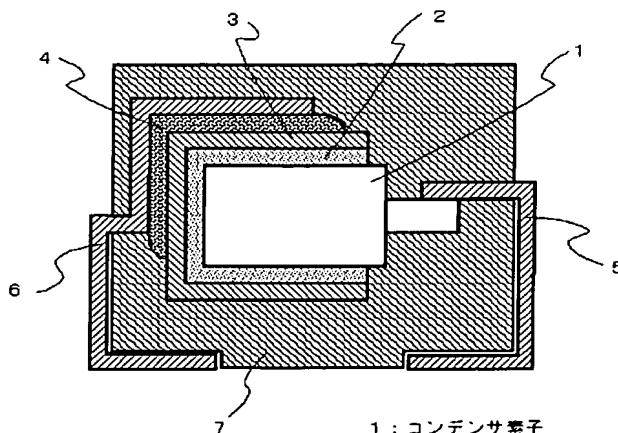
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【課題】 導電性高分子を固体電解質に用いた固体電解コンデンサのコンデンサ素子の大きさのばらつきを無くし、小形化を図る。

【解決手段】 タンタル粉末の焼結体をコンデンサ素子とし、このコンデンサ素子を3, 4-エチレンジオキシチオフェン溶液と酸化剤溶液に交互に浸漬して酸化重合して固体電解質とした固体電解コンデンサの製造方法として、前記導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子に超音波振動を加えることにより、コンデンサ素子の外周に異常成長した導電性高分子層を除去し、コンデンサ素子外周の導電性高分子層の厚さを調整する。結果、コンデンサ素子の外周が平坦で、大きさのばらつきの無いコンデンサ素子を得ることができ、固体電解コンデンサの小形化を図ることができる。



- 1 : コンデンサ素子
- 2 : 導電性高分子層
- 3 : カーボン層
- 4 : 銀ペースト層
- 5 : 陽極リード線
- 6 : 陰極リード線
- 7 : 外装樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極となる弁作用金属からなる焼結体表面に誘電体酸化皮膜を形成してなるコンデンサ素子に重合性モノマーと酸化剤を含浸し、前記誘電体酸化皮膜の表面に導電性高分子層を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、
前記導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子に超音波振動を加えることにより、コンデンサ素子外周の導電性高分子層の厚さを調整したことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 前記重合性モノマーがチオフェン又はその誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 前記チオフェンの誘導体が、3, 4-エチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子に超音波振動を加えた後、再度コンデンサ素子に重合性モノマーと酸化剤を含浸し、表面に導電性高分子層を形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】 酸化剤の溶媒として用いた溶液にコンデンサ素子を浸漬して、超音波振動を与えることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は固体電解コンデンサの製造方法に関するもので、特に固体電解質として導電性高分子を用いた固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電解コンデンサは、アルミニウム等からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介して巻回してなるコンデンサ素子に、電解液を含浸または固体電解質を保持してなるいわゆる巻回型の電解コンデンサや、タンタル微粉末を焼結してなるコンデンサ素子の表面に固体電解質層を形成してなる焼結型の電解コンデンサが知られている。

【0003】このような電解コンデンサに用いられる固体電解質としては、近年、低 ESR 化を目的として導電性高分子が着目され、導電性高分子を固体電解質として用いる固体電解コンデンサが実用化されている。一般に、これら導電性高分子としては、ポリチオフェン、ポリピロール又はポリアニリン等があり、中でもポリチオフェンは、ポリピロール又はポリアニリンと比較して、導電率が高く熱安定性が特に優れていることから近年注目されており、ポリチオフェンを固体電解質として用いた固体電解コンデンサとして特開平 2-15611 号公報等に開示されているものがある。

【0004】しかして、ポリチオフェンは、化学酸化重

合及び電解重合によって製作できるが、電解重合手段を講じた場合、一個に数点の重合用電極を取り付けることが必要であることと、導電性高分子が電極上にフィルム状に形成されるため大量に製造することに困難性が伴う問題を抱えているのに対して、化学酸化重合手段の場合は、そのような問題はなく、電解重合と比較して大量の導電性高分子層を容易に得ることができることは当業者の中では良く知られている。

【0005】化学酸化重合を行う場合の酸化剤としては、アルカリ金属、アンモニウム等の過硫酸塩、若しくは、 Fe^{3+} 、 Cu^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Ce^{4+} 、 Ru^{3+} および Mn^{7+} 等の遷移金属の塩が用いられ、これらを純水や有機溶媒に溶解して用いられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、化学重合で得られる導電性高分子層は、電解重合法のように導電性高分子の形成を制御する作用は無いため、自然に任せた化学反応により微小な粒子の集合体となり、かつそれらの微小粒子を核として一方向に異常成長する場合があります。

【0007】特に、コンデンサ素子内部に重点的に導電性高分子層を形成するためには、化学酸化重合反応を充分に行わせる必要があり、一般的に高濃度のモノマー溶液を含浸し、高濃度酸化剤溶液中で、温度を上げ、そして長時間の化学酸化重合が行われることになるが、この場合、同時にコンデンサ素子表面部にも導電性ポリマーが形成され、かつ導電性高分子の微小粒子を核として導電性高分子が一方法に異常成長することが多い。

【0008】このため、コンデンサ素子の外周に導電性高分子が異常成長した場合には、図 2 に示すように、コンデンサ素子の外観が凹凸となり、コンデンサ素子寸法が大きく、またばらつく等の問題を抱える結果となっていた。コンデンサ素子をモールド成形する製品においては、このような外観の凹凸または寸法大・ばらつき大は成形樹脂層を厚くすることが必要となり、製品寸法を大きく設計せざるを得ない問題があった。今後、ますます部品の小型化が望まれる中で、このような欠点は大きな問題であった。

【0009】本発明は、上記問題を解決するもので、コンデンサ素子表面に均一な導電性高分子層を形成して寸法精度の高いコンデンサ素子を形成し、小型化、作業性に優れた固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、この発明では陽極となる弁作用金属からなる焼結体表面に誘電体酸化皮膜を形成してなるコンデンサ素子に重合性モノマーと酸化剤を含浸し、前記誘電体酸化皮膜の表面に導電性高分子層を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記導電性高分子層が形成

されたコンデンサ素子に超音波振動を加えることにより、コンデンサ素子外周の導電性高分子層の厚さを調整したことを特徴とする。

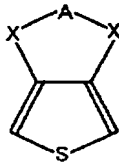
【0011】導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子に超音波振動を加えると、コンデンサ素子外周に異常成長した導電性高分子を除去することができる。このため、表面が平坦なコンデンサ素子を形成することができ、コンデンサ素子の外周に形成される導電性高分子層の厚さを所望の厚さに調整することができる。

【0012】また、この発明では、前記重合性モノマーがチオフェン又はその誘導体であることを特徴とする。

【0013】チオフェンの誘導体としては次に掲げる構造のものを例示できる、チオフェン又はその誘導体は、ポリピロール又はポリアニリンと比較して、導電率が高いとともに熱安定性が特に優れているため、低ESRで耐熱特性に優れた固体電解コンデンサを得ることができる。

【0014】

【化1】



XはOまたはS

XがOのとき、Aはアルキレン、又はポリオキシアルキレン

Xの少なくとも一方がSのとき、Aはアルキレン、ポリオキシアルキレン、置換アルキレン、置換ポリオキシアルキレン：ここで、置換基はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基

【0015】さらに、前記チオフェンの誘導体が、3, 4-エチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする。

【0016】3, 4-エチレンジオキシチオフェンは、酸化剤と接触することで、緩やかな重合反応によってポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)を生成するため、3, 4-エチレンジオキシチオフェンのモノマー溶液を微細な構造を有するコンデンサ素子の内部にまで浸透した状態で重合させることができる。この結果、コンデンサ素子の内部にまで導電性高分子層を形成することができるようになり、固体電解コンデンサの静電容量の増大を図ることができる。

【0017】導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子に超音波振動を加えた後、再度コンデンサ素子に重合性モノマーと酸化剤を含浸し、表面に導電性高分子層を形成したことを特徴とする。

【0018】コンデンサ素子に超音波振動を加えると、異常成長した導電性高分子層だけでなく、正常な厚さの

導電性高分子層も剥離する場合がある。そこで、重合性モノマーへの浸漬、次いで酸化剤への浸漬を再度行うことにより、再び導電性高分子層の重合を行って、所望の厚さの導電性高分子層を形成することができる。

【0019】上記の超音波振動を加える工程においては、純水中にコンデンサ素子を浸漬して、超音波振動を与えることを特徴とする。

【0020】超音波振動加える工程を、導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子を純水中に浸漬して、超音波振動を与えることにより、コンデンサ素子に残留した酸化剤を同時に除去することができるために、工程の簡略化を図ることができ、より好適である。

【0021】

【発明の実施の形態】次にこの発明の実施の形態についてより詳細に説明する。図1は固体電解コンデンサの内部構造を示す断面図である。1はコンデンサ素子であり、タンタル微粉末を所定形状に成型するとともに、タンタル線等の陽極導出線を埋設して、さらに焼結してタンタル焼結体を得、さらにリン酸水溶液等に浸漬し、所定電圧を印加してタンタル微粉末の表面に誘電体となる陽極酸化皮膜を形成したものである。なお、焼結体はタンタルに限らず、アルミニウム、ニオブ、チタン等の弁作用金属を用いることができる。

【0022】2は、陽極酸化皮膜の上に形成された導電性高分子層である。導電性高分子層は、3, 4-エチレンジオキシチオフェンを所定溶媒で希釈したモノマー溶液にコンデンサ素子を浸漬し、さらに所定の酸化剤を所定の溶媒に溶解した溶液に浸漬する工程を繰り返すことにより、3, 4-エチレンジオキシチオフェンを酸化重合して形成する。

【0023】導電性高分子層2が形成されたコンデンサ素子1を、酸化剤の溶媒に用いた溶液に浸漬し、外部より超音波振動を加える。この超音波振動を加えることにより、コンデンサ素子の外周に形成された異常成長した導電性高分子層を除去する。また、酸化剤の溶媒に用いた溶液中にコンデンサ素子1を浸漬することにより、コンデンサ素子1に残留した余分な酸化剤を除去することができる。このように、コンデンサ素子1の外周に形成された異常成長した導電性高分子層を除去する工程と、酸化剤を除去する工程を同時に行うことができるために、工程の簡略化を図ることができる。

【0024】コンデンサ素子に超音波振動を加えると、異常成長した導電性高分子層だけでなく、正常な厚さの導電性高分子層も剥離する場合がある。そこで、重合性モノマー溶液への浸漬、次いで酸化剤溶液への浸漬を再度行い、所望の厚さの導電性高分子層を形成する。この2回目の重合工程では、1回目の重合工程での重合時間を短くすることにより、導電性高分子層が異常成長する前に、重合を終えることができ、導電性高分子層の異常成長が発生しにくくなる。

【0025】必要に応じて、超音波振動を加える工程と、再度の重合を行うことを繰り返すことにより、コンデンサ素子の外周に所望の厚さの導電性高分子層を形成することができる。

【0026】3は、導電性高分子層2の上に形成されたカーボン層であり、4は、カーボン層の上に形成された銀ペースト層である。

【0027】5は陽極リード線であり、コンデンサ素子の陽極導出線と溶接され、外部と電氣的に連絡する。6は陰極リード線であり、銀ペースト層によって接続さ

れ、外部と電氣的に連絡する。

【0028】そして、陽極リード線および陰極リード線は表面実装が可能となるよう後述する外装樹脂に端面に沿って折り曲げられる。

【0029】7は外装樹脂であり、コンデンサ素子を陽極リード線及び陰極リード線の一部を除き、トランスファーマールドによって樹脂被覆することによって形成される。

【0030】

【実施例】次に具体的な実施例について比較例と対比して詳細に説明する。

(実施例1) 陽極として大きさが3.9×3.3×1.6mm³のタンタル焼結体を用い、陽極線としてタンタル線を用いた重量が約100mgの陽極体を0.05wt% 燐酸水溶液中で90℃、40Vで180分陽極酸化し、脱イオン水の流水により洗浄して、乾燥を行いコンデンサ素子とした。なお、この状態をコンデンサと見立て化成液中の容量を測定した結果104μFであった。

【0031】次に、このコンデンサ素子をブチルアルコール50gと3,4-エチレンジオキシチオフェン50gとを混ぜ合わせてなるモノマー溶液に30秒間浸漬し、次に遷移金属イオンを含む酸化剤としてパラトルエンスルホン酸第二鉄40gを60gのブタノールに溶解させて得た酸化剤溶液に90分間浸漬し、化学酸化重合を行い、コンデンサ素子を構成する陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成した。

【0032】さらに、コンデンサ素子をブタノールに浸漬し、ブタノールによる洗浄を超音波を印加しながら10分間行った後、105℃で5分間乾燥した。次いで、前記コンデンサ素子を0.4%の燐酸水溶液中で60℃、20Vで30分再化成し、脱イオン水の流水により洗浄して乾燥を行った。その後前記コンデンサ素子内部に前記高分子層が所望の量になるまで、モノマー溶液への浸漬-乾燥までの重合回数を6回繰り返した。

【0033】次にこのコンデンサ素子を前記同様の手段で酸化剤溶液に15分間浸漬し、化学酸化重合を行って前記陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成し、ブタノールによる洗浄を10分間行った後、105℃で5分間乾燥した。次いで、前記コンデンサ素子を0.4%の燐酸水溶液中で60℃、20Vで30分再化成し、脱イオ

ン水の流水により洗浄して乾燥を行った。その後前記コンデンサ素子内部に前記高分子層が所望の量になるまで、モノマー溶液への浸漬-乾燥までの重合回数を10回繰り返した。

【0034】次に、この洗浄を施したコンデンサ素子の導電性高分子層の上に、カーボン層、このカーボン層の上に陰極となる銀ペースト層を形成し、この銀ペースト層の上に陰極引出端子を、前記陽極体から引出した陽極線に陽極引出端子をそれぞれ取付け、トランスファーマールドにより樹脂外装を行い、前記陰極引出端子及び陽極引出端子を所定の位置に折曲げてチップ状の固体電解コンデンサを完成した。当該コンデンサは、モールド不良0.3%、最終製品検査で3.5%のLC不良、容量96~102μF、ESR40~50mΩであった。

【0035】(従来例1)(実施例1)で行ったの超音波振動を加えない他は、(実施例1)と同様な手段で前記固体電解コンデンサを製作した。当該コンデンサは、重合段階でひげ状の導電性高分子層の異常成長が発生し、外観が凹凸となり、最大寸法も大きくなり、モールド不良が68%の発生を見た。また、最終製品検査でも、モールドでのストレスが影響し、23.3%のLC不良、容量95~99μF、ESR45~65mΩと実用化困難な結果であった。

【0036】(比較例1)(実施例1)の超音波振動を加える工程を重合工程の全ての段階で行い、その他は同様な手段で前記固体電解コンデンサを製作した。当該コンデンサは、導電性高分子層の異常成長は全て除去することができたものの、コンデンサ素子表面部に付着した導電性高分子は超音波の振動で剥離してしまい、所望の厚さの導電性高分子層が形成されなかった。その結果として、カーボン層、銀ペースト層の形成で全てショートしてしまい、製品化が困難となった。

【0037】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、陽極となる弁作用金属からなる焼結体表面に誘電体酸化皮膜を形成してなるコンデンサ素子に重合性モノマーと酸化剤を含浸し、前記誘電体酸化皮膜の表面に導電性高分子層を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子に超音波振動を加えることにより、コンデンサ素子外周の導電性高分子層の厚さを調整したことにより、表面平坦なコンデンサ素子を形成することができる。

【0038】そして、超音波振動を加えたコンデンサ素子に再度導電性高分子層を形成する工程を繰り返してコンデンサ素子内部に所望の量の導電性高分子層を形成し、その後前記と同じ手段によりコンデンサ素子表面部に重点的に導電性高分子層を形成する固体電解コンデンサの製造方法によって、コンデンサ素子表面に均一な導電性高分子層を形成して寸法精度の高いコンデンサ素子を形成し、小型化、作業性に優れた固体電解コンデンサ

の製造方法を提供できるものである

【図面の簡単な説明】

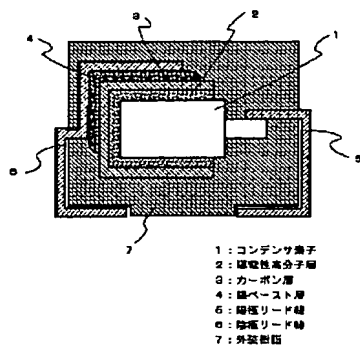
【図 1】 固体電解コンデンサの内部構造を示す断面図である。

【図 2】 コンデンサ素子の導電性高分子層が異常成長した状態を表す図面である。

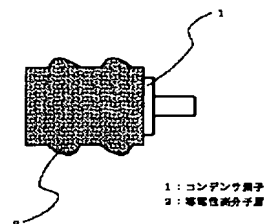
【符号の説明】

- * 1 コンデンサ素子
2 導電性高分子層
3 カーボン層
4 銀ペースト層
5 陽極リード線
6 陰極リード線
7 外装樹脂

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード' (参考)

H 0 1 G 9/02

3 3 1 E

F ターム (参考) 4J032 BA03 BA04 BB01 BC01 BC03
BC13 CG01
4J038 CK021 HA376 JB01 KA03
KA06 NA20 PA17 PB09 PC02